

RB8염료의 염석결정화계에서의 결정화 속도

강혜진, 이종훈, 최임정, 한현각*
 순천향대학교 나노화학공학과
 (chemhan@sch.ac.kr*)

Crystallization Kinetics of Reactive Dye(RB8) in Salting-out Crystallization System

Hye-jin Kang, Jong-hoon Lee, Im-jeong Choi, Hyun-kak Han*
 Department of chemical engineering, Soonchunhyang University
 (chemhan@sch.ac.kr*)

Introduction

현대 화학공업 산업에서 이용되는 결정화는 evaporating crystallization, cooling crystallization, salting-out crystallization 등이 있다. 이들 중 Reactive dye 산업에 이용되는 방법은 salting-out crystallization과 spray drying 방법이 있다. salting-out crystallization의 경우 spray drying 방법에 비해 요구되는 에너지가 비교적 적고, 온도에 따라 특성이 크게 달라지는 염료에 이용하기 적당한 방법이다. 본 연구에서는 salting-out crystallization을 이용하여 RB8 염료의 결정성장식을 연구하였다. 본 연구를 진행하기 위하여 필요한 열역학적 데이터는 실험을 진행하였으나 상세하게 기재하지 않았다.

Experimental

1. Material

RB8(Reactive black 8)은 대중적으로 이용되는 염료로서 Ohyoung Co.의 제품을 이용하였다. 이 물질의 구조식은 Fig 1.에 나타내었다. RB 8 powder의 밀도를 측정하기 위하여 25ml 비중병과 n-헥산(0.664g/cm³)을 이용하여 염료의 밀도를 구하였다. 용해도는 물 100ml에 과량(45g~50g)의 염료를 혼합한 후 shaking incubator(HANBAEK, HB-201SF)에 넣고 온도에 따라 충분히 교반하여 측정하였다.

염석결정화에 이용한 염은 KCl(DUKSAN, 99.0%)이다.

2. Apparatus

연속식 염석결정화의 실험 장치는 다음의 Fig 2.에 나타내었다. 반응기의 내부 크기는 300ml이고 double jacket형태이다. 항온조(Brookfield TC-101D-230)를 이용하여 일정한 온도를 유지하여 주었다. 반응기에는 Micro tubing pump(EYELA)로 염료를 주입하고 함께 KCl을 feeder로 일정량씩 투입한다. three blade stirrer와 mechanical stirrer(RZR-2020)로 반응기 내부를 교반시킨다.

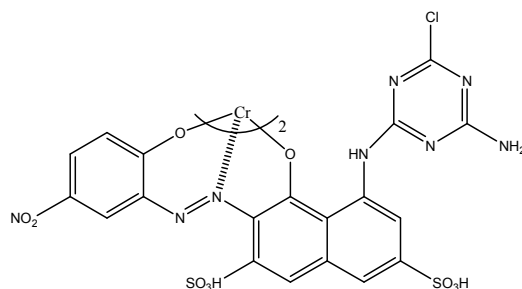


Fig 1. Structure of RB8

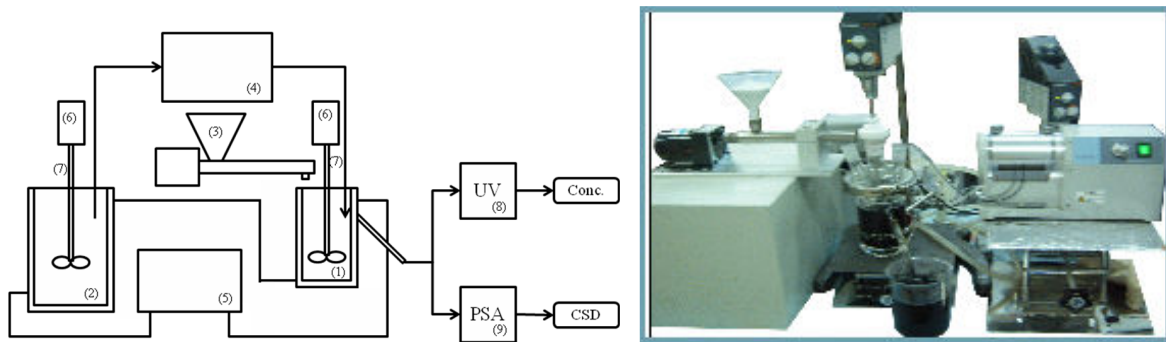


Fig 2. Schematic apparatus(①300ml vessel ②1000ml vessel ③feeder ④micro tubing pump ⑤constant temperature bath ⑥mechanical stirrer ⑦three blade impeller)

3. Methods

반응기를 25℃로 유지시킨 후 20wt%의 염료용액을 Micro tubing pump를 이용하여 15ml/min의 속도로 반응기 내부에 공급한다. KCl은 2.25g/min의 일정한 속도로 공급하여 염료용액과 KCl이 혼합되도록 100rpm으로 교반시킨다. 300ml의 반응기 내부가 가득 차는데 걸리는 시간이 20min

으로, 20min을 1τ로 보았다. 일반적으로 5~8τ 정도 지나면 정상상태에 도달한다고 보기 때문에 본 연구에서는 9τ 동안 반응일 진행시키고 30min에 한번 씩 일정량의 시료를 채취하여 filter 후 생성된 결정은 약 24시간 이상 건조시킨 후 PSA를 이용하여 입도 분포를 측정하였고 반응기 내 농도 변화를 관측하기 위하여 30min 마다 농도 변화를 측정하였다.

실험을 통하여 얻은 population balance 수지식을 이용하여 결정화 속도를 구하기 위해서는 성장속도인 G와 핵생성속도 B를 알아야 한다.

$$\frac{dnG}{dL} + \frac{n}{\tau} = 0 \quad (1)$$

$$n = (nG)|_{L=0} \exp\left[-\int_0^L \frac{dL}{G\tau}\right] = 0 \quad (2)$$

본 실험에서 얻은 입도 분포를 통하여 population의 수지식의 해는 다음과 같다.

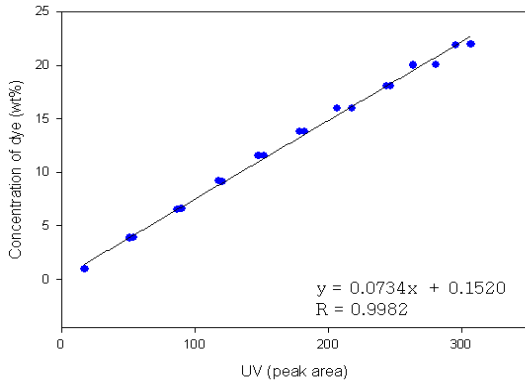
$$n(L) = n(0) \exp\left(-\frac{\gamma L}{G\tau}\right) \quad (3)$$

$$B = n^0 G \quad (4)$$

ln(L)을 L에 대한 직선으로 표시하고 절편에서 n(0)를 그린 후 기울기 값에서 G를 구하게 된다.

Result and Discussion

RB8의 기초물성은 밀도, 용해도 등을 측정하였다. RB8 염료의 가루상에서의 밀도는 약 1.918g/cm³이고 10℃~70℃에서 10℃ 간격으로 측정한 결과 10℃와 20℃사이에서 용해도가



min	ΔC	k_g
90min	0.011742704	6.57093E-07
120min	0.011459091	6.68808E-07
150min	0.009919458	7.57529E-07
180min	0.010365932	6.72733E-07

Table 1. 시간에 따른 ΔC , k_g 값의 변화

Fig 3. RB8의 농도에 따른 검량 곡선

급격하게 증가하는 경향을 보였다. 10°C에서는 물 100ml당 약 27g이 녹았지만 20°C에서는 34g 용해되었다. 30°C 이상의 온도에서는 약 35g~36g이 용해되고 그 이상 용해되지 않았다. 30°C 이상의 온도에서는 온도의 영향이 크지 않음을 확인할 수 있었다.

Fig 4.를 바탕으로 교반속도 100rpm에서의 결과값은 Fig 4.와 같이 나타난다. Fig 4.를 통하여 결정의 크기 변화를 확인할 수 있는데 크기 변화에 따른 결정 성장속도식을 구할 수 있다.

Fig 4.의 값에 따른 결정성장속도식은

$$G = 7.4338 \times 10^{-9} \text{ m/s} \tag{2}$$

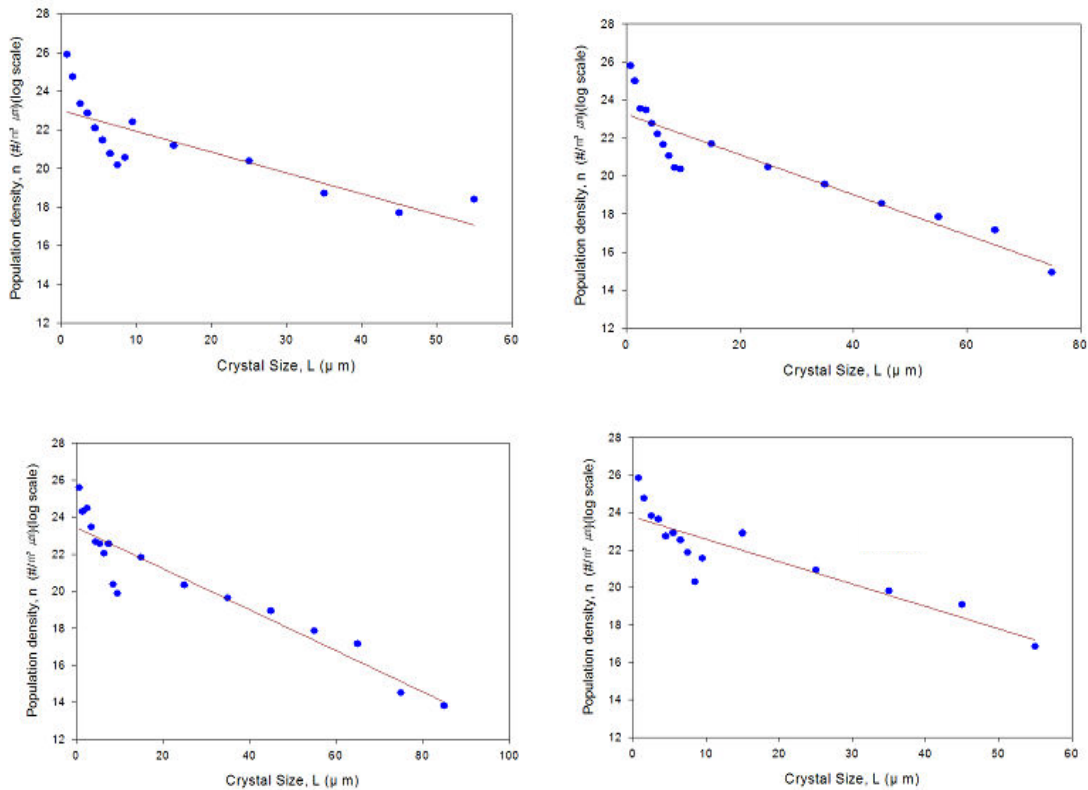


Fig 4. RB8 100rpm에서 Population density of crystal size operating

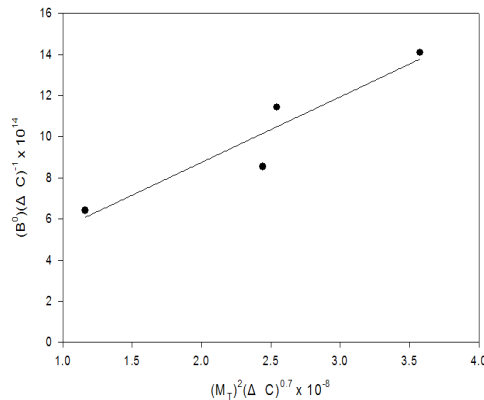


Fig5. 염료 RB8의 Correlation experimental nucleation rate with suspension density

$$B = n_0 G = 4.3649 \times 10^8 \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1} \quad (3)$$

로 계산되고 결정의 길이 변화는 Fig 4.에서 확인 할 수 있다. RB8의 G값은 $G = 7.4338 \times 10^{-9} \text{ m/s}$ 인데 다른 물질의 G값을 살펴보면 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 의 G값($G = 6.19 \times 10^{-8} \sim 9.2 \times 10^{-8} \text{ m/s}$)과 Potassium nitrate의 G값($G = 3.7 \times 10^{-4} \sim 4.8 \times 10^{-4} \text{ m/s}$)과 비교하였을 때 성장 속도값이 작다. 이것으로 보아 RB8의 결정화는 precipitation 결정화로 보인다.

References

1. J.W. Mullin, *Crystallization*, 3rd ed., Butterworth-Heinemann, London (1993).
2. N. S. Tavare, *Industrial crystallization process simulation analysis and design*, Plenum Press, New York (1995).
3. P. Wiseman, *An introduction to industrial organic chemistry*, 2ed, Wiley, New York (1976)
4. J. Nyvlt, *Design of crystallizers*, CRC Press (1992).
5. R. Mohan and A. S. Myerson, *Chemical Engineering Science*, **57**, 4277 (2002).
6. X.Y. Yang and B. Al-Duri, *Chem. Eng. J.*, **83**, 15 (2001).
7. T. O'Mahony, E. Guibal and J. M. Tobin, *Enzyme Microb. Technol.*, **31**, 456 (2002).G.
8. G. Akkaya, I. Uzan and F. Guzel, *Dyes and Pigments*, **73**, 168 (2007).
9. S. Ouiazane, B. Messnaoui, S. Abderafi, J. Wouters and T. Bounahmidi, *Journal of Crystal Growth*, **310**, 798 (2008).
10. S. I. Lee, H. K. Han and C. S. Lee, *Optimal control of crystal size of NaCl in a semibatch crystallizer*, 3rd Korea-Japan Symposium on Separation Technology, 719-803 (1993).
11. S. I. Lee and C. S. Lee, *HWAHAK KONGHAK*, **32**(4), 600 (1994).
12. S. I. Lee, H. K. Han and C. S. Lee, *A transformation kinetics and discretization population balance for calcium carbonate*, 4th Japan-Korea Symposium on Separation Technology, 861-865 (1996).